

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/44267 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 33/00,  
A61K 7/48, 7/06

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LÖFFLER, Matthias  
[DE/DE]; Karl-Doenges-Strasse 13, 65527 Niedern-  
hausen (DE). MORSCHHÄUSER, Roman [DE/DE];  
Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122 Mainz (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13868

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. November 2001 (28.11.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(30) Angaben zur Priorität:  
100 59 824.2 1. Dezember 2000 (01.12.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brünigstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COSMETIC, PHARMACEUTICAL AND DERMATOLOGICAL PRODUCTS CONTAINING AN ELECTROLYTE

(54) Bezeichnung: ELEKTROLYTHALTIGE KOSMETISCHE, PHARMAZEUTISCHE UND DERMATOLOGISCHE MITTEL

(57) Abstract: The invention relates to cosmetic, pharmaceutical and dermatological products containing an electrolyte, obtained by radical copolymerisation of A) acryloyldimethyltaurine acid and/or acryloyldimethyltaurates, B) optionally, one or more additional olefinically unsaturated, non-cationic comonomers, C) optionally, one or more olefinically unsaturated, cationic comonomers, D) optionally, one or more components containing silicon, E) optionally, one or more components containing fluorine and F) optionally, one or more macromonomers, G) the copolymerisation taking place in the presence of at least one polymeric additive, H) provided that component A) is copolymerised with at least one component selected from one of the groups D) to G).

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind elektrolythaltige kosmetische, pharmazeutische und dermatologische Mittel, enthaltend mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten, B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, Comonomeren, C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, D) gegebenenfalls einer oder mehreren siliziumhaltigen Komponente(n), E) gegebenenfalls einer oder mehreren fluorhaltigen Komponente(n), F) gegebenenfalls einem oder mehreren Makromonomeren, G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs erfolgt, H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen.

WO 02/44267 A2

## Beschreibung

Elektrolythaltige kosmetische, pharmazeutische und dermatologische Mittel

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Elektrolythaltige kosmetische, pharmazeutische und dermatologische Mittel, enthaltend kammförmige Copolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure.

- 10 Verbraucherwünsche und Rheologie kosmetischer Produkte sind eng miteinander verknüpft. So wird z.B. das visuelle Erscheinungsbild einer Creme oder Lotion durch die Viskosität beeinflusst. Die sensorischen Eigenschaften, wie Konsistenz oder Verteilbarkeit bestimmen das individuelle Profil eines Kosmetikproduktes. Auch die Lagerstabilität der Formulierung, z.B. von perlglänzenden Shampoos oder
- 15 ölhaltigen Duschbädern steht in enger Abhängigkeit zu den rheologischen Eigenschaften des Produktes.

- Ein flüssiges Tensidsystem muss zudem auch eine Viskosität haben, die dem jeweiligen Verwendungszweck angepasst ist und sich möglichst variabel einstellen
- 20 lässt. So ist die Viskosität ein entscheidendes Kriterium für die Qualität eines flüssigen Tensidpräparates. Es werden z.B. von einem Duschgel relativ hohe Viskositäten gefordert, während ein Haarshampoo gewöhnlich eine fließfähige Flüssigkeit mit einer relativ niedrigen Viskosität darstellt.

- 25 Im kosmetischen Bereich kommt daher Polyelektrolyten als Verdicker und Gelbildner eine tragende Rolle zu. Stand der Technik sind insbesondere die auf Basis der Poly(meth)acrylsäure hergestellten Polyacrylsäuren und deren wasserlösliche Copolymere. Die Vielfalt der möglichen Strukturen und die damit verbundenen vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten drücken sich nicht zuletzt in
- 30 einer Vielzahl von neuen Patenten aus, die seit Mitte der 70iger Jahre weltweit angemeldet wurden. Ein wesentlicher Nachteil dieser Verdicker auf Basis Poly(meth)acrylsäure ist die starke pH-Abhängigkeit der Verdickungsleistung. So wird im allgemeinen Viskosität nur dann aufgebaut, wenn der pH Wert der

Formulierung oberhalb von pH 6 eingestellt ist und somit die Poly(meth)acrylsäure in neutralisierter Form vorliegt. Ferner sind die entsprechenden Gele/Formulierung empfindlich gegenüber UV-Strahlung als auch Scherung und vermitteln auf der Haut zudem ein klebriges Gefühl. Auch die Handhabung dieser Verdickerpolymere ist verbesserungswürdig: Da die Verdicker auf Basis von Poly(meth)acrylsäure i.a. in saurer Form vorliegen, bedarf es bei der Formulierung eines zusätzlichen Neutralisationsschrittes. Ein weiterer gravierender Nachteil der Verdicker auf Basis von Poly(meth)acrylsäure ist eine die starke Empfindlichkeit gegenüber Elektrolyten. Sobald wässrige Systeme (Gele, Emulsionen etc), enthaltend Polyelektrolyte, in Kontakt mit Salz kommen, fällt die Viskosität dramatisch ab. Dieser Viskositätsabbau wird durch eine Abschirmung der ionischen Zentren im Polymer durch den Elektrolyt erklärt, was zu einem Kollabieren der Polymer-Netzwerkstruktur führt. Zudem werden die wässrige Systeme, enthaltend Polyelektrolyte, bei Kontakt mit Salz trüb.

Verdickung von elektrolythaltigen wässrigen Tensidsystemen erfolgt daher im allgemeinen durch Zugabe von Cellulose Derivate, natürlichen Polymeren (z.B. Xanthan Gum, Guar), nichtionischen Tensiden oder Polyethylenglykol-Derivaten.

Alle diese Verdickersysteme führen zu Tensidsystemen, die strukturviskos und/oder thixotrop sind. Je nach Verdicker sind allerdings auch diverse Nachteile in Kauf zu nehmen:

Die Verdickungsleistung von vielen Cellulose Derivaten wird durch Salz stark herabgesetzt.

Natürliche Polymere sind sehr schwierig zu verarbeiten, zudem sind klare Formulierungen häufig nicht realisierbar.

Bekannte nichtionische Verdickungsmittel für flüssige Tensidformulierungen sind unter anderem Fettsäurealkanolamide. Als Fettsäurealkanolamid wird in der Praxis bevorzugt das Kokosfettsäurediethanolamid eingesetzt. Es zeigt gegenüber anderen Fettsäurediethanolamiden die besten Verdickungseigenschaften.

Nachteilig ist jedoch das Vorhandensein von Aminischen Nebenverbindungen/Verunreinigungen.

Polyethylenglykol-Derivate wie PEG 6000 Distearate, PEG-120 Methyl Glucose

Dioleate, PEG-150 Pentaerythrityl Tetrastearate, PEG-20 Methyl Glucose Sesquistearate etc, sind sowohl aufwendig in der Herstellung (mangelnde Konformität von batch zu batch), als auch teilweise kompliziert zu verarbeiten sind (Aufschmelzen bzw. Lösen bei hoher Temperatur, hohe Einsatzmengen).

5

Somit besteht ein Bedarf für Polymere, die hervorragende Verdickerleistung auch in Gegenwart von Elektrolyten gewährleisten, einfach zu verarbeiten sind, über einen breiten pH Bereich einsetzbar sind und hervorragende rheologische und sensorische Eigenschaften bei gleichzeitig guter Stabilität zeigen. Es stellte sich

10 zudem die Aufgabe, Zusätze zu finden, die sich zur Viskositätseinstellung in Tensidformulierungen eignen, vorzugsweise klare Lösungen geben, universal und bei geringer Einsatzkonzentration verwendbar sind, und zudem toxikologisch unbedenklich sind.

15 Überraschend wurde nun gefunden, dass eine neue Klasse von kammförmigen Copolymeren auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure- die sowohl als Verdicker, Konsistenzgeber, Emulgator, Dispergator, Gleitmittel, Conditioner und/oder Stabilisator geeignet sind – hervorragend zur Verwendung in elektrolythaltigen kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln geeignet sind.

20

Gegenstand der Erfindung sind daher elektrolythaltige kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Mittel, enthaltend mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

- A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten,
- 25 B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, gegebenenfalls vernetzenden, Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen
- 30 Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- D) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur

- radikalischen Polymerisation befähigten, siliziumhaltigen Komponente(n),
- E) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, fluorhaltigen Komponente(n),
- F) gegebenenfalls einem oder mehreren einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Makromonomeren, die jeweils mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom besitzen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol aufweisen, wobei es sich bei den Makromonomeren nicht um eine siliziumhaltige Komponente D) oder fluorhaltige Komponente E) handelt,
- G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 200 g/mol bis  $10^9$  g/mol erfolgt,
- H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen D) bis G) copolymerisiert wird.

Die erfindungsgemäßen Copolymere besitzen bevorzugt ein Molekulargewicht von  $10^3$  g/mol bis  $10^9$  g/mol, besonders bevorzugt von  $10^4$  bis  $10^7$  g/mol, insbesondere bevorzugt  $5 \cdot 10^4$  bis  $5 \cdot 10^6$  g/mol.

Bei den Acryloyldimethyltauraten kann es sich um die anorganischen oder organischen Salze der Acryloyldimethyltaurinsäure handeln. Bevorzugt werden die  $\text{Li}^+$ -,  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ -,  $\text{Mg}^{++}$ -,  $\text{Ca}^{++}$ -,  $\text{Al}^{+++}$ - und/oder  $\text{NH}_4^+$ -Salze. Ebenfalls bevorzugt sind die Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumsalze, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um  $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ -Alkylreste oder  $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ -Hydroxyalkylreste handeln kann. Weiterhin sind auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad bevorzugt. Es sollte angemerkt werden, dass auch Mischungen von zwei- oder mehreren der oben genannten Vertreter im Sinne der Erfindung sind.

Der Neutralisationsgrad der Acryloyldimethyltaurinsäure kann zwischen 0 und 100 % betragen, besonders bevorzugt ist ein Neutralisationsgrad von oberhalb 80%.

Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere beträgt der Gehalt an Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. Acryloyldimethyltauraten mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 98 Gew.-%.

5

Als Comonomere B) können alle olefinisch ungesättigten, nicht kationischen Monomere eingesetzt werden, deren Reaktionsparameter eine Copolymerisation mit Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten in den jeweiligen Reaktionsmedien erlauben.

10

Als Comonomere B) bevorzugt sind ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydride und Salze, sowie deren Ester mit aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 30.

15

Als ungesättigte Carbonsäuren besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Seneciosäure.

20

Als Gegenionen bevorzugt sind  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumreste, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um  $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ -Alkylreste oder  $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ -Hydroxyalkylreste handeln kann. Zusätzlich können auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad Anwendung finden. Der Neutralisationsgrad der Carbonsäuren kann zwischen 0 und 100 % betragen.

25

Als Comonomere B) weiterhin bevorzugt sind offenkettige N-Vinylamide, bevorzugt N-Vinylformamid (VIFA), N-Vinylmethylformamid, N-Vinylmethylacetamid (VIMA) und N-Vinylacetamid; cyclische N-Vinylamide (N-Vinyllactame) mit einer Ringgröße von 3 bis 9, bevorzugt N-Vinylpyrrolidon (NVP) und N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl- und Methacrylsäure, bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid und N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl-

30

und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxymethylmethacrylamid, Hydroxyethylmethacrylamid, Hydroxypropylmethacrylamid und Bernsteinsäuremono-[2-(methacryloyloxy)-ethylester]; N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylamino-methylmethacrylat;

Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; 2- und 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Styrol; Acrylnitril; Vinylchlorid; Stearylacrylat; Laurylmethacrylat; Vinylidenchlorid; und/oder Tetrafluorethylen.

- Als Comonomere B) ebenfalls geeignet sind anorganische Säuren und deren Salze und Ester. Bevorzugte Säuren sind Vinylphosphonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylphosphonsäure und Methallylsulfonsäure.

Der Gewichtsanteil der Comonomere B), bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere, kann 0 bis 99,8 Gew.-% betragen und beträgt bevorzugt 0,5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%.

10

Als Comonomere C) kommen alle olefinisch ungesättigten Monomere mit kationischer Ladung in Frage, die in der Lage sind, in den gewählten Reaktionsmedien mit Acryloyldimethyltaurinsäure oder deren Salze Copolymere zu bilden. Die dabei resultierende Verteilung der kationischen Ladungen über die Ketten hinweg kann statistisch, alternierend, block- oder gradientenartig sein. Es sei darauf hingewiesen werden, dass unter den kationischen Comonomeren C) auch solche zu verstehen sind, die die kationische Ladung in Form einer betainischen, zwitterionischen, oder amphoteren Struktur tragen.

- Comonomere C) im Sinne der Erfindung sind auch aminofunktionalisierte Precursor, die durch polymeranaloge Reaktionen in Ihre entsprechenden quaternären (z.B. Reaktion mit Dimethylsulfat, Methylchlorid), zwitterionischen (z.B. Reaktion mit Wasserstoffperoxid), betainischen (z.B. Reaktion mit Chloressigsäure), oder amphotere Derivate überführt werden können.

- 25 Besonders bevorzugt als Comonomere C) sind  
Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC),  
[2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC),  
[2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid,  
[2-Methacrylamidoethyl]trimethylammoniumchlorid,  
30 [2-(Acrylamido)ethyl]trimethylammoniumchlorid,  
N-Methyl-2-vinylpyridiniumchlorid  
N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid  
Dimethylaminoethylmethacrylat,

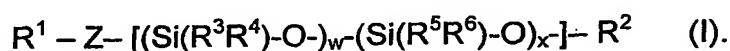
Dimethylaminopropylmethacrylamid,  
Methacryloylethyl-N-oxid und/oder  
Methacryloylethyl-betain.

- 5 Der Gewichtsanteil der Comonomeren C) kann, bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere, 0,1 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% betragen.

- 10 Als polymerisationsfähige, siliziumhaltige Komponenten D) sind alle mindestens einfach olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet, die unter den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen zur radikalischen Copolymerisation befähigt sind. Dabei muss die Verteilung der einzelnen silikonhaltigen Monomere über die entstehenden Polymerketten hinweg nicht notwendigerweise statistisch erfolgen. Auch die Ausbildung von beispielsweise block- (auch multiblock-) oder  
15 gradientenartigen Strukturen ist im Sinne der Erfindung. Kombinationen von zwei oder mehreren unterschiedlichen silikonhaltigen Vertretern sind auch möglich. Die Verwendung von silikonhaltigen Komponenten mit zwei oder mehr polymerisationsaktiven Gruppen führt zum Aufbau verzweigter oder vernetzter Strukturen.

20

Bevorzugte silikonhaltige Komponenten sind solche gemäß Formel (I).



- 25 Dabei stellt  $R^1$  eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinyllisch ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet ist. Bevorzugt stellt  $R^1$  einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- ( $CH_2=CH-CO-$ ), Methacryl- ( $CH_2=C[CH_3]-CO-$ ), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest dar.
- 30 Zur Anbindung der silikonhaltigen Polymerkette an die reaktive Endgruppe  $R^1$  ist eine geeignete chemische Brücke Z erforderlich. Bevorzugte Brücken Z sind -O-,  $-((C_1 - C_{50})\text{Alkyl})-$ ,  $-((C_6 - C_{30})\text{Aryl})-$ ,  $-((C_5 - C_8)\text{Cycloalkyl})-$ ,  $-((C_1-C_{50})\text{Alkenyl})-$ ,  $-(\text{Polypropylenoxid})_n-$ ,  $-(\text{Polyethylenoxid})_o-$ ,



-(Polypropylenoxid)<sub>n</sub>(Polyethylenoxid)<sub>o</sub>-, wobei n und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO/PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann. Weiterhin geeignet als Brückegruppierungen Z sind -((C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>)Alkyl)-(Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)- und -(Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-.

- 5 Der polymere Mittelteil wird durch silikonhaltige Wiederholungseinheiten repräsentiert.

Die Reste R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> bedeuten unabhängig voneinander -CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder -O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

- 10 Die Indizes w und x repräsentieren stöchiometrische Koeffizienten, die unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 10 bis 250, betragen.

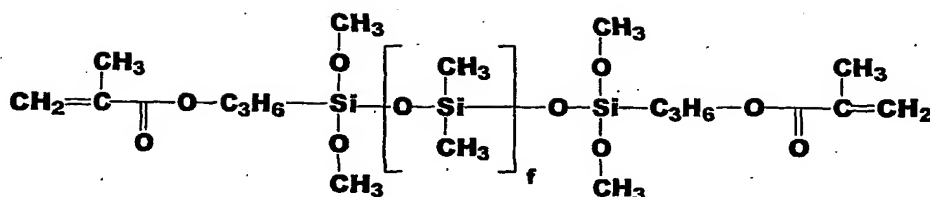
Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Kette hinweg kann nicht nur rein statistisch, sondern auch blockartig, alternierend oder gradientenartig sein kann.

- 15 R<sup>2</sup> kann einerseits einen aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C<sub>1</sub> - C<sub>50</sub>)-Kohlenwasserstoffrest symbolisieren (linear oder verzweigt) oder -OH, -NH<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -R<sup>7</sup> oder für die Struktureinheit [-Z-R<sup>1</sup>] stehen. Die Bedeutung der beiden Variablen Z und R<sup>1</sup> wurde bereits erklärt. R<sup>7</sup> steht für weitere Si-haltige Gruppierungen. Bevorzugte R<sup>7</sup>-Reste sind -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -O-Si(Ph)<sub>3</sub>, -O-Si(O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und
- 20 -O-Si(O-Si(Ph)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph).

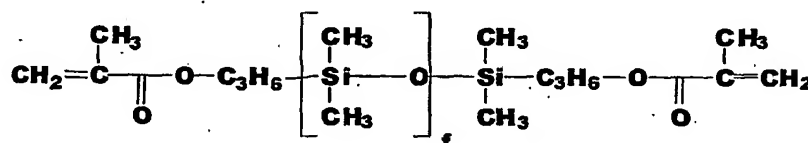
Wenn R<sup>2</sup> ein Element der Gruppe [-Z-R<sup>1</sup>] darstellt, handelt es sich um difunktionelle, Monomere, die zur Vernetzung der entstehenden Polymerstrukturen herangezogen werden können.

- Formel (I) beschreibt nicht nur vinylisch funktionalisierte, silikonhaltige
- 25 Polymerspezies mit einer polymertypischen Verteilung, sondern auch definierte Verbindungen mit diskreten Molekulargewichten.

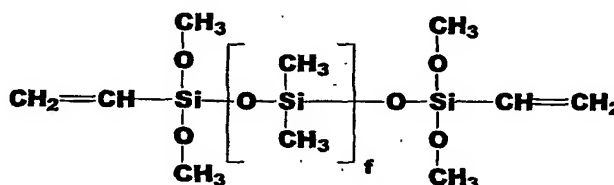
Besonders bevorzugte silikonhaltige Komponenten sind die folgenden acrylisch- oder methacrylisch modifizierten silikonhaltigen Komponenten:



Methacryloxypropyldimethylsilyl endgeblockte Polydimethylsiloxane (f=2 bis 500)



5 Methacryloxypropyl endgeblockte Polydimethylsiloxane (f= 2 bis 500 bis)



Vinyldimethoxysilyl endgeblockte Polydimethylsiloxane (f=2-500).

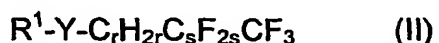
- 10 Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere kann der Gehalt an siliziumhaltigen Komponenten bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% betragen.

- 15 Als polymerisationsfähige, fluorhaltige Komponenten E) sind alle mindestens einfach olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet, die unter den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen zur radikalischen Copolymerisation befähigt sind. Dabei muss die Verteilung der einzelnen fluorhaltigen Monomere über die entstehenden Polymerketten hinweg nicht notwendigerweise statistisch erfolgen. Auch die Ausbildung von beispielsweise block- (auch multiblock-) oder
- 20 gradientenartigen Strukturen ist im Sinne der Erfindung. Kombinationen von zwei oder mehreren unterschiedlichen, fluorhaltigen Komponenten E) ist auch möglich, wobei dem Experten klar ist, dass monofunktionelle Vertreter zur Bildung

kammförmiger Strukturen führen, wohingegen di-, tri-, oder polyfunktionelle Komponenten E) zu zumindest teilvernetzten Strukturen führen.

Bevorzugte fluorhaltige Komponenten E) sind solche gemäß Formel (II)

5



Dabei stellt  $R^1$  eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinyllisch ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf

10 radikalischem Wege geeignet ist. Bevorzugt stellt  $R^1$  ein Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- ( $CH_2=CH-CO-$ ), Methacryl- ( $CH_2=C[CH_3]-CO-$ ), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest, besonders bevorzugt einen Acryl- und Methacrylrest, dar.

Zur Anbindung der fluorhaltigen Gruppierung an die reaktive Endgruppe  $R^1$  ist eine

15 geeignete chemische Brücke Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind  $-O-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-S-$ ,  $-O-CH_2-CH(O-)-CH_2OH$ ,  $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  $-O-SO_2-O-$ ,  $-O-S(O)-O-$ ,  $-PH-$ ,  $-P(CH_3)-$ ,  $-PO_3-$ ,  $-NH-$ ,  $-N(CH_3)-$ ,  $-O-(C_1-C_{50})Alkyl-O-$ ,  $-O-Phenyl-O-$ ,  $-O-Benzyl-O-$ ,  $-O-(C_5-C_8)Cycloalkyl-O-$ ,  $-O-(C_1-C_{50})Alkenyl-O-$ ,  $-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_n-$ ,  $-O-(CH_2-CH_2-O)_n-$  und

20  $-O-([CH-CH_2-O]_n-[CH_2-CH_2-O]_m)_o-$ , wobei n, m und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO- und PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann.

Bei r und s handelt es sich um stöchiometrische Koeffizienten, die unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten.

25

Bevorzugte fluorhaltige Komponenten E) gemäß Formel (II) sind

Perfluorhexylethanol-methacrylat,

Perfluorhexoylpropanol-methacrylat,

Perfluorooctylethanol-methacrylat,

30 Perfluorooctylpropanol-methacrylat,

Perfluorhexylethanolpolyglycoether-methacrylat,

Perfluorhexoylpropanolpoly-[ethylglykol-co-propylenglycoether]-acrylat,

Perfluorooctylethanolpoly-[ethylglykol-blockco-propylenglycoether]-methacrylat,

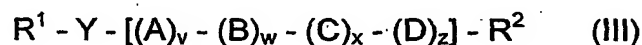
Perfluorooctylpropanolyl-polypropylen-glycolether-methacrylat.

- Bezogen auf die Gesamtmasse des Copolymeren kann der Gehalt an fluorhaltigen Komponenten bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders
- 5 bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% betragen.

- Bei den Makromonomeren F) handelt sich um mindestens einfach olefinisch funktionalisierte Polymere mit einer oder mehreren diskreten Wiederholungseinheiten und einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer oder
- 10 gleich 200 g/mol. Bei der Copolymerisation können auch Mischungen chemisch unterschiedlicher Makromonomere F) eingesetzt werden. Bei den Makromonomeren handelt es sich um polymere Strukturen, die aus einer oder mehreren Wiederholungseinheit(en) aufgebaut sind und eine für Polymere charakteristische Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

15

Bevorzugt als Makromonomere F) sind Verbindungen gemäß Formel (III)



- 20  $R^1$  stellt eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinyllisch ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet sind. Bevorzugt stellt  $R^1$  einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ ), Methacryl- ( $\text{CH}_2=\text{C}[\text{CH}_3]-\text{CO}-$ ), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest dar.
- 25 Zur Anbindung der Polymerkette an die reaktive Endgruppe ist eine geeignete verbrückende Gruppe Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-, -O-CH<sub>2</sub>-CH(O-)-CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-, -O-SO-O-, -PH-, -P(CH<sub>3</sub>)-, -PO<sub>3</sub>-, -NH- und -N(CH<sub>3</sub>)-, besonders bevorzugt -O-.
- 30 Der polymere Mittelteil des Makromonomeren wird durch die diskreten Wiederholungseinheiten A, B, C und D repräsentiert. Bevorzugte Wiederholungseinheiten A,B,C und D leiten sich ab von Acrylamid, Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat,

Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid.

Die Indizes v, w, x und z in Formel (III) repräsentieren die stöchiometrische Koeffizienten betreffend die Wiederholungseinheiten A, B, C und D. v, w, x und z

5 betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe der vier Koeffizienten im Mittel  $\geq 1$  sein muss.

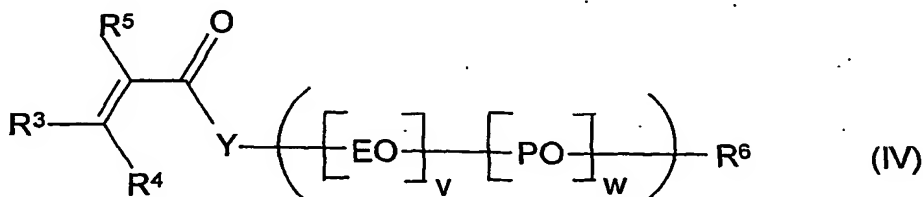
Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein.

$R^2$  bedeutet einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen,

10 cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen ( $C_1$ - $C_{50}$ )-Kohlenwasserstoffrest, OH,  $-NH_2$ ,  $-N(CH_3)_2$  oder ist gleich der Struktureinheit  $[-Y-R^1]$ .

Im Falle von  $R^2$  gleich  $[-Y-R^1]$  handelt es sich um difunktionelle Makromonomere, die zur Vernetzung der Copolymere geeignet sind.

Besonders bevorzugt als Makromonomere F) sind acrylisch- oder methacrylisch  
15 monofunktionalisierte Alkylethoxylate gemäß Formel (IV).



$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff oder

20 n-aliphatische, iso-aliphatische, olefinische, cycloaliphatische, arylaliphatische oder aromatische ( $C_1$ - $C_{30}$ )-Kohlenwasserstoffreste.

Bevorzugt sind  $R_3$  und  $R_4$  gleich H oder  $-CH_3$ , besonders bevorzugt H;  $R_5$  ist gleich H oder  $-CH_3$ ; und  $R_6$  ist gleich einem n-aliphatischen, iso-aliphatischen,

olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen ( $C_1$ - $C_{30}$ )-

25 Kohlenwasserstoffrest.

v und w sind wiederum die stöchiometrischen Koeffizienten betreffend die

Ethylenoxideinheiten (EO) und Propylenoxideinheiten (PO). v und w betragen

unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe aus v

und w im Mittel  $\geq 1$  sein muss. Die Verteilung der EO- und PO-Einheiten über die

30 Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig

sein. Y steht für die obengenannten Brücken.

Weiterhin insbesondere bevorzugte Makromonomeren F) haben die folgende Struktur gemäß Formel (IV):

5

Bezeichnung	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	v	w
®LA-030-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	3	0
®LA-070-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	7	0
®LA-200-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	20	0
®LA-250-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	25	0
®T-080-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Talk	8	0
®T-080-acrylat	H	H	H	-Talk	8	0
®T-250-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Talk	25	0
®T-250-crotonat	-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-Talk	25	0
®OC-030-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Octyl	3	0
®OC-105-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Octyl	10	5
®Behenyl-010-metharyl	H	H	H	-Behenyl	10	0
®Behenyl-020-metharyl	H	H	H	-Behenyl	20	0
®Behenyl-010-senecionyl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-Behenyl	10	0
®PEG-440-diacrylat	H	H	H	-Acryl	10	0
®B-11-50-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Butyl	17	13
®MPEG-750-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Methyl	18	0
®P-010-acrylat	H	H	H	-Phenyl	10	0
®O-050-acrylat	H	H	H	-Oleyl	5	0

Weiterhin als Makromonomere F) insbesondere geeignet sind Ester der (Meth)acrylsäure mit

(C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® C-080)

10 C<sub>11</sub>-Oxoalkoholpolyglykoethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® UD-080)

(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)-Fettalkoholpolyglykoethern mit 7 EO-Einheiten (Genapol® LA-070)

(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)-Fettalkoholpolyglykoethern mit 11 EO-Einheiten (Genapol® LA-110)

(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® T-080).

(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 15 EO-Einheiten (Genapol® T-150)

(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 11 EO-Einheiten (Genapol® T-110)

(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 20 EO-Einheiten (Genapol® T-200)

5 (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 25 EO-Einheiten (Genapol® T-250)

(C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 25 EO-Einheiten und/oder

iso-(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 25 EO-Einheiten.

Bei den Genapol®-Typen handelt es sich um Produkte der Firma Clariant GmbH.

- 10 Bevorzugt beträgt das Molekulargewicht der Makromonomeren F) 200 g/mol bis 10<sup>6</sup> g/mol, besonders bevorzugt 150 bis 10<sup>4</sup> g/mol und insbesondere bevorzugt 200 bis 5000 g/mol.

- 15 Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere kann der Gehalt an Makromonomeren bis zu 99,9 Gew.-% betragen. Bevorzugt finden die Bereiche 0,5 bis 30 Gew.-% und 70 bis 99,5 Gew.-% Anwendung. Besonders bevorzugt sind Bereiche von 1 bis 20 Gew.-% und 75 bis 95 Gew.-%.

- 20 Bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), C) und D) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), C) und E) erhältlich sind.

- 25 Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), C) und F) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), B) und F) erhältlich sind.

30

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), D) und F) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) und F) erhältlich sind.

5 Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) und D) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) und E) erhältlich sind.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs G) durchgeführt, wobei das Additiv G) vor der eigentlichen Copolymerisation dem Polymerisationsmedium ganz- oder teilweise gelöst zugegeben wird. Die Verwendung von mehreren Additiven G) ist ebenfalls erfindungsgemäß. Vernetzte Additive G) können ebenfalls verwendet  
15 werden.

Die Additive G) bzw. deren Mischungen müssen lediglich ganz oder teilweise im gewählten Polymerisationsmedium löslich sein. Während des eigentlichen Polymerisationsschrittes hat das Additiv G) mehrere Funktionen. Einerseits verhindert es im eigentlichen Polymerisationsschritt die Bildung übervernetzter  
20 Polymeranteile im sich bildenden Copolymerisat und andererseits wird das Additiv G) gemäß dem allgemein bekannten Mechanismus der Pfropfcopolymerisation statistisch von aktiven Radikalen angegriffen. Dies führt dazu, dass je nach Additiv G) mehr oder weniger große Anteile davon in die Copolymere eingebaut werden. Zudem besitzen geeignete Additive G) die Eigenschaft, die Lösungsparameter der  
25 sich bildenden Copolymere während der radikalischen Polymerisationsreaktion derart zu verändern, dass die mittleren Molekulargewichte zu höheren Werten verschoben werden. Verglichen mit analogen Copolymeren, die ohne den Zusatz der Additive G) hergestellt wurden, zeigen solche, die unter Zusatz von Additiven G) hergestellt wurden, vorteilhafterweise eine signifikant höhere Viskosität in  
30 wässriger Lösung.

Bevorzugt als Additive G) sind in Wasser und/oder Alkoholen, bevorzugt in t-Butanol, lösliche Homo- und Copolymere. Unter Copolymeren sind dabei auch solche mit mehr als zwei verschiedenen Monomertypen zu verstehen.



Besonders bevorzugt als Additive G) sind Homo- und Copolymere aus N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Ethylenoxid, Propylenoxid, Acryloyldimethyltaurinsäure, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylmethylacetamid, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylmorpholid,

- 5 Hydroxyethylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und/oder [2-(Methacryloyloxy)-ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC); Polyalkylenglykole und/oder Alkylpolyglykole.

Insbesondere bevorzugt als Additive G) sind Polyvinylpyrrolidone (z.B. Luviskol K15<sup>®</sup>, K20<sup>®</sup> und K30<sup>®</sup> von BASF), Poly(N-Vinylformamide), Poly(N-

- 10 Vinylcaprolactame) und Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid und/oder Acrylsäure, die auch teilweise oder vollständig verseift sein können.

Das Molekulargewicht der Additive G) beträgt bevorzugt  $10^2$  bis  $10^7$  g/mol, besonders bevorzugt  $0,5 \cdot 10^4$  bis  $10^6$  g/mol.

15

Die Einsatzmenge des polymeren Additivs G) beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der bei der Copolymerisation zu polymerisierenden Monomere, bevorzugt 0,1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 1,5 bis 10 Gew.-%.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Copolymere vernetzt, d.h. sie enthalten Comonomere mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Vinylgruppen.

Bevorzugte Vernetzer sind Methylenbisacrylamid; Methylenbismethacrylamid;

- 25 Ester ungesättigter Mono- und Polycarbonsäuren mit Polyolen, bevorzugt Diacrylate und Triacrylate bzw. -methacrylate, besonders bevorzugt Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat, Trimethylolpropantriacylat (TMPTA) und Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA); Allylverbindungen, bevorzugt Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester,
- 30 Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin; Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

Insbesondere bevorzugt als Vernetzer ist Trimethylolpropantriacylat (TMPTA).

Der Gewichtsanteil an vernetzenden Comonomeren, bezogen auf die

Gesamtmasse der Copolymere, beträgt bevorzugt bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-%.

Als Polymerisationsmedium können alle organischen oder anorganischen

- 5 Lösungsmittel dienen, die sich bezüglich radikalischer Polymerisationsreaktionen weitestgehend inert verhalten und vorteilhafterweise die Bildung mittlerer oder hoher Molekulargewichte zulassen. Bevorzugt Verwendung finden Wasser; niedere Alkohole; bevorzugt Methanol, Ethanol, Propanole, iso-, sec.- und t-Butanol, insbesondere bevorzugt t-Butanol; Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 30
- 10 Kohlenstoffatomen und Mischungen der vorgenannten Verbindungen.

Die Polymerisationsreaktion erfolgt bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck. Gegebenenfalls kann die

15 Polymerisation auch unter einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen, mechanische Energie oder die üblichen chemischen

- 20 Polymerisationsinitiatoren, wie organische Peroxide, z.B. Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Dilauroylperoxid oder Azoinitiatoren, wie z.B. Azodiisobutyronitril (AIBN), verwendet werden. Ebenfalls geeignet sind anorganische Peroxyverbindungen, wie z.B.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln (z.B.
- 25 Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure, Eisen(II)-sulfat etc.) oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäure (z.B. Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure etc.) enthalten.

- Als Polymerisationsmedium können alle Lösungsmittel dienen, die sich bezüglich
- 30 radikalischer Polymerisationsreaktionen weitestgehend inert verhalten und die Bildung hoher Molekulargewichte zulassen. Bevorzugt Verwendung finden Wasser und niedere, tertiäre Alkohole oder Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 C-Atomen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsweise wird t-Butanol als

Reaktionsmedium verwendet. Mischungen aus zwei- oder mehreren Vertretern der beschriebenen potentiellen Lösungsmitteln sind selbstverständlich ebenfalls erfindungsgemäß. Dies schließt auch Emulsionen von nicht miteinander mischbaren Solventien ein (z.B. Wasser/Kohlenwasserstoffe). Grundsätzlich sind  
5 alle Arten der Reaktionsführung geeignet, die zu den erfindungsgemäßen Polymerstrukturen führen (Lösungspolymerisation, Emulsionsverfahren, Fällungsverfahren, Hochdruckverfahren, Suspensionsverfahren, Substanzpolymerisation, Gelpolymerisation usw.).

Bevorzugt eignet sich die Fällungspolymerisation, besonders bevorzugt die  
10 Fällungspolymerisation in tert.-Butanol.

Die nachfolgende Auflistung zeigt 67 Copolymere, die für die Formulierung der erfindungsgemäßen Mittel besonders vorteilhaft geeignet sind. Die verschiedenen Copolymere Nr. 1 bis Nr. 67 sind gemäß den folgenden Herstellverfahren 1, 2, 3  
15 und 4 erhältlich.

#### Verfahren 1:

Diese Polymere sind nach dem Fällungsverfahren in tert. Butanol herstellbar. Dabei wurden die Monomere in t-Butanol vorgelegt, die Reaktionsmischung  
20 inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 60°C durch Zugabe des entsprechenden t-Butanol löslichen Initiators (bevorzugt Dilauroylperoxid) gestartet. Die Polymere werden nach beendeter Reaktion (2 Stunden) durch Absaugen des Lösungsmittels und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

#### 25 Verfahren 2:

Diese Polymere sind nach dem Gelpolymerisationsverfahren in Wasser herstellbar. Dabei werden die Monomere in Wasser gelöst, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 65°C durch Zugabe von geeigneten Initiatoren- oder Initiatorsystemen (bevorzugt  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) gestartet. Die  
30 Polymergele werden anschließend zerkleinert und nach Trocknung die Polymere isoliert.

**Verfahren 3:**

Diese Polymere sind nach dem Emulsionsverfahren in Wasser herstellbar. Dabei werden die Monomere in einer Mischung aus Wasser/organ. Lösungsmittel (bevorzugt Cyclohexan) unter Verwendung eines Emulgators emulgiert, die

5 Reaktionsmischung mittels  $N_2$  inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf  $80^\circ C$  durch Zugabe von geeigneten Initiatoren- oder Initiatorsystemen (bevorzugt  $Na_2S_2O_8$ ) gestartet. Die Polymeremulsionen werden anschließend eingedampft (Cyclohexan fungiert als Schlepper für Wasser) und dadurch die Polymere isoliert.

10

**Verfahren 4:**

Diese Polymere sind nach dem Lösungsverfahren in organischen Lösungsmitteln (bevorzugt Toluol, z.B. auch tert. Alkohole) herstellbar. Dabei werden die Monomere im Lösungsmittel vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und

15 anschließend die Reaktion nach Anheizen auf  $70^\circ C$  durch Zugabe von geeigneten Initiatoren- oder Initiatorsystemen (bevorzugt Dilauroylperoxid) gestartet. Die Polymere werden durch Abdampfen des Lösungsmittels und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

20 **Polymere mit hydrophoben Seitenketten, unvernetzt**

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
1	95 g AMPS 5 g Genapol T-080	1
2	90 g AMPS 10 g Genapol T-080	1
3	85 g AMPS 15 g Genapol T-080	1
4	80 g AMPS 20 g Genapol T-080	1
5	70 g AMPS 30 g Genapol T-080	1
6	50 g AMPS 50 g Genapol T-080	3
7	40 g AMPS 60 g Genapol T-080	3
8	30 g AMPS 70 g Genapol T-080	3
9	20 g AMPS 80 g Genapol T-080	3
10	60 g AMPS 60 g BB10	4

11	80 g AMPS 20 g BB10	4
12	90 g AMPS 10 g BB10	3
13	80 g AMPS 20 g BB10	1
14	80 g AMPS 20 g Genapol LA040	1

### Polymere mit hydrophoben Seitenketten, vernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
15	80 g AMPS 20 g Genapol LA040 0.6g AMA	1
16	80 g AMPS 20 g Genapol LA040 0,8 AMA	1
17	80 g AMPS 20 g Genapol LA040 1,0 g AMA	1
18	628,73 g AMPS 120,45 g Genapol T-250 6,5 g TMPTA	2
19	60 g AMPS 40 g BB10 1,9 g TMPTA	4
20	80 g AMPS 20 g BB10 1,4 g TMPTA	4
21	90 g AMPS 10 g BB10 1,9 g TMPTA	4
22	80 g AMPS 20 g BB10 1,9 g TMPTA	4
23	60 g AMPS 40 g BB10 1,4 g TMPTA	4

### 5 Polymere mit hydrophoben Seitenketten, vernetzt, gefropft

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
24	95 g AMPS 5 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1
25	90 g AMPS 10 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1
26	85 g AMPS 15 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1
27	90 g AMPS 10 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1

### Polymere mit siliziumhaltigen Gruppen, unvernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
28	80 g AMPS, 20 g Silvet 867	1
29	80 g AMPS, 50 g Silvet 867	4

## Polymere mit siliziumhaltigen Gruppen, vernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
30	80 g AMPS, 20 g Silvet 867, 0,5 g MBA	4
31	80 g AMPS, 20 g Silvet 867, 1,0 g MBA	1
32	60 g AMPS, 40 g Y-12867, 0,95 g AMA	1
33	80 g AMPS, 20 g Y-12867, 0,95 g AMA	1
34	90 g AMPS, 10 g Y-12867, 0,95 g AMA	1
35	60 g AMPS, 40 g Silvet 7280, 0,95 g AMA	1
36	80 g AMPS, 20 g Silvet 7280, 0,95 g AMA	1
37	90 g AMPS, 10 g Silvet 7280, 0,95 g AMA	1
38	60 g AMPS, 40 g Silvet 7608, 0,95 g AMA	1
39	80 g AMPS, 20 g Silvet 7608, 0,95 g AMA	1
40	90 g AMPS, 10 g Silvet 7608, 0,95 g AMA	1

## Polymere mit hydrophoben Seitenketten und kationischen Gruppen, unvernetzt

5

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
41	87,5 g AMPS, 7,5 g Genapol T-110, 5 g DADMAC	2
42	40 g AMPS, 10 g Genapol T110, 45 g Methacrylamid	2
43	55 g AMPS, 40 g Genapol LA040, 5 g Quat	1
44	75 g AMPS, 10 g BB10, 6,7 g Quat	1

## Polymere mit hydrophoben Seitenketten und kationischen Gruppen, vernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
45	60 g AMPS, 20 g Genapol T-80, 10 g Quat, 10 g HEMA	1
46	75 g AMPS, 20 g GenapolT-250, 5 g Quat, 1,4 g TMPTA	1
47	75 g AMPS, 20 g GenapolT-250, 10 g Quat, 1,4 g TMPTA	1
48	75 g AMPS, 20 g GenapolT-250, 20 g Quat, 1,4 g TMPTA	1

## 10 Polymere mit fluorhaltigen Gruppen

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
49	94 g AMPS, 2,02 g Fluowet AC 600	1
50	80 g AMPS, 20 g Perfluorooctylpolyethylenglycolmethacrylat, 1 g Span 80	3

#### Polymere mit fluorhaltigen Gruppen, gepfropft

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
51	80 g AMPS, 10 g Fluowet AC 600, 5 g Poly-NVP	1
52	70 g AMPS, 8 g Perfluorooctylethyloxyglycerinmethacrylat, 5 g Poly-NVP	4

5

#### Multifunktionelle Polymere

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
53	80 g AMPS, 10 g Genapol LA070, 10 g Silvet 7608, 1,8 g TMPTA	1
54	70 g AMPS, 5 g N-Vinylpyrrolidon, 15 g Genapol T-250 methacrylat, 10 g Quat, 10 g Poly-NVP	4
55	80 g AMPS, 5 g N-Vinylformamid, 5 g Genapol O-150- methacrylat, 10 g DADMAC, 1,8 g TMPTA, 8 g Poly-N- Vinylformamid	2
56	70 g AMPS, 5 g N-Vinylpyrrolidon, 15 g Genapol T- 250-methacrylat, 10 g Quat, 10 g Poly-NVP	1
57	60 g AMPS, 10 g Genapol-BE-020-methacrylat, 10 g Genapol T-250-acrylat, 20 g Quat, 1 g Span 80	1
58	60 g AMPS, 20 g MPEG-750-methacrylat, 10 g Methacryloxydimethicon, 10 g Perfluorooctylpolyethylenglycol-methacrylat, 10 g Poly[N-vinylcaprolacton-co-acrylsäure] (10/90)	1
59	80 g AMPS, 5 g N-Vinylformamid, 5 g Genapol O-150- methacrylat, 10 g DADMAC, 1,8 g TMPTA	1

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
60	70 g AMPS, 10 g Genapol T-250-acrylat, 5 g N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid, 2,5 g Silvet Y-12867, 2,5 g Perfluorhexylpolyethylenglykoldimethacrylat, 10 g Polyethylenglykoldimethacrylat, 4 g Poly[N-Vinylcaprolactam]	1
61	10 g AMPS, 20 g Acrylamid, 30 g N-2-Vinylpyrrolidon, 20 g Silvet 7608, 10 g Methacryloxypyl dimethicon, 10 g Fluowet AC 812	3
62	60 g AMPS, 10 g DADMAC, 10 g Quat, 10 g Genapol-LA-250-crotonat, 10 g Methacryloxypyl dimethicon, 7 g Poly[acrylsäure-co-N-vinylformamid]	1
63	50 g AMPS, 45 g Silvet 7608, 1,8 g TMPTA, 8 g Poly[N-Vinylformamid]	1
64	20 g AMPS, 10 g Genapol T 110, 35 g MAA, 30 g HEMA, 5 g DADMAC	4
65	20 g AMPS, 80 g BB10, 1,4 g TMPTA	1
66	75 g AMPS, 20 g BB10, 6,7 g Quat, 1,4 g TMPTA	1
67	35 g AMPS, 60 g Acrylamid, 2 g VIFA, 2,5 g Vinylphosphonsäure, 2 Mol-% Fluowet EA-600	4

## Chemische Bezeichnung der Reaktanden:

- AMPS Acryloyldimethyltaurat, bevorzugt Na- oder NH<sub>4</sub>-Salz
- 5 Genapol® T-080 C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten
- Genapol® T-110 C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholpolyglykoether mit 11 EO-Einheiten
- Genapol® T-250 C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten
- Genapol® LA-040 C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholpolyglykoether mit 4 EO-Einheiten
- Genapol® LA-070 C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholpolyglykoether mit 7 EO-Einheiten
- 10 Genapol® O-150 methacrylat C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholpolyglykoether methacrylat mit

15 EO-Einheiten,



- |    |                            |  |
|----|----------------------------|--|
|    | Genapol® LA-250 crotonat   | C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettalkoholpolyglycolether crotonat mit 25 EO-Einheiten    |
|    | Genapol® T-250 methacrylat | C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkoholpolyglycolether methacrylat mit 25 EO-Einheiten |
| 5  | Genapol® T-250 acrylat     | C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkoholpolyglycolether methacrylat mit 25 EO-Einheiten |
|    | BB10®                      | Polyoxyethylen(10)Behenylether.  |
|    | TMPTA                      | Trimethylolpropantriacylat   |
|    | Poly-NVP                   | Poly-N-Vinylpyrrolidon   |
| 10 | Silvet® 867                | Siloxan Polyalkylenoxid Copolymer  |
|    | MBA                        | Methylen-bis-acrylamid   |
|    | AMA                        | Allylmethacrylat   |
|    | ®Y-12867                   | Siloxan Polyalkylenoxid Copolymer  |
|    | Silvet® 7608               | Polyalkylenoxid-modifiziertes  |
| 15 | Heptamethyltrisiloxan      |  |
|    | Silvet® 7280               | Polyalkylenoxid-modifiziertes  |
|    | Heptamethyltrisiloxan      |  |
|    | DADMAC                     | Diallyldimethyl-ammoniumchlorid  |
|    | HEMA                       | 2-Hydroxyethylmethacrylat  |
| 20 | Quat                       | 2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid   |
|    | Fluowet® AC 600            | Perfluoralkylethylacrylat  |
|    | Span® 80                   | Sorbitanester  |
- 25 Die beschriebene, optional durchführbare Pfpfung der Copolymere mit anderen Polymeren führt zu Produkten mit besonderer Polymermorphologie, die in wässrigen Systemen optisch klare Gele ergeben. Ein potenzieller Nachteil der Copolymere ohne Pfpfung besteht in einer mehr oder weniger starken Opaleszenz in wässriger Lösung. Diese beruht auf bisher nicht zu vermeidenden, übervernetzten Polymeranteilen, die während der Synthese entstehen und in Wasser nur unzureichend gequollen vorliegen. Dadurch bilden sich Licht streuende
- 30 Teilchen aus, deren Größe deutlich oberhalb der Wellenlänge des sichtbaren

Lichts liegt und deshalb Ursache der Opaleszenz sind. Durch das beschriebene, optional durchführbare Pfropf-Verfahren wird die Bildung übervernetzter Polymeranteile gegenüber herkömmlichen Techniken deutlich reduziert oder gänzlich vermieden.

5

Die beschriebene, optional durchführbare Inkorporation sowohl von kationischen Ladungen als auch von Silizium-, Fluor oder Phosphoratomen in die Copolymere führt zu Produkten, die in kosmetischen Formulierungen besondere sensorische und rheologische Eigenschaften besitzen. Eine Verbesserung der sensorischen und rheologischen Eigenschaften kann insbesondere bei der Verwendung in rinse off Produkten (insbesondere Haarbehandlungsmittel) als auch leave on Produkten (insbesondere O/W Emulsionen) gewünscht sein.

Vorteilhafte Eigenschaften zeigen die Copolymere sowohl in vernetzter als auch in unvernetzter Form. Während vernetzte Systeme z.B. hervorragende Eigenschaftsprofile im Hinblick auf Emulsionsstabilisierung zeigten, konnten insbesondere mit Hilfe der unvernetzten Varianten tensidhaltige Lösungen verdickt werden. Gleiches gilt für elektrolythaltige Systeme, die bekanntermaßen mit Polyelektrolyten nur sehr schwer oder gar nicht zu verdicken sind.

20

Die Copolymere können als Verdicker für Mittel auf wässriger oder wässrig-alkoholischer Basis, beispielsweise Haargele, eingesetzt werden. Des weiteren eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere als Stabilisator, Dispergiermittel und Konsistenzgeber für wässrig-tensidische Zubereitungen, beispielsweise Shampoos, Duschbäder, Duschgels, Schaumbäder und dergleichen.

Die verdickende Wirkung der Copolymere in wässrig-tensidischen Mitteln wird durch eine Assoziation der Polymerseitenketten und der Tenside verstärkt und kann durch die Wahl der Seitenketten der Copolymere und durch die Wahl der Tenside gesteuert werden. Die suspendierende bzw. dispergierende und stabilisierende Wirkung der Copolymere in wässrig-tensidischen Mitteln wird durch die Assoziation der Polymerseitenketten bzw. funktionellen Gruppen in Haupt- und Seitenkette und der in wässrig-tensidischen Mitteln unlöslichen flüssigen Komponenten, beispielsweise Silikonöle, bzw. der unlöslichen Komponenten,

30

beispielsweise Zink-Pyrethione; bedingt.

Die Copolymere eignen sich ebenso als Verdicker und Dispergiermittel, als Emulgatoren, Suspendiermittel mit verdickender Wirkung und Konsistenzgeber für Emulsionen und Suspensionen, sowie als Gleitmittel, Haftmittel, Verdicker, Dispergier- und Emulgiermittel dekorativer, feststoffhaltiger Zubereitungen. Dabei können auch Mischungen der Copolymere verwendet werden. Die emulgierende, stabilisierende und/oder konsistenzgebende Wirkung der Copolymere in Emulsionen wird durch eine Assoziation der Polymerseitenketten untereinander, sowie durch eine Wechselwirkung der Polymerseitenketten mit den hydrophoben Ölkomponenten verursacht bzw. verstärkt.

Als Elektrolyt enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Salze. Bei den Salzen handelt es sich um heteropolare Verbindungen, an deren Kristallgitter mindestens eine von Wasserstoff-Ionen verschiedene Kationen-Art und mindestens eine von Hydroxid-Ionen verschiedene Anionen-Art beteiligt sind. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mittel anorganische Salze, besonders bevorzugt Ammonium- oder Metallsalze; bevorzugt von Halogeniden, Oxiden, Carbonaten, Hydrogencarbonaten, Phosphaten, Sulfaten, Nitraten, insbesondere bevorzugt Natriumchlorid; und/oder organische Salze, bevorzugt Ammonium- oder Metallsalze, bevorzugt der Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Ascorbinsäure, Brenztraubensäure, Fumarsäure, Retinoesäure, Sulfonsäuren, Benzoessäure, Kojisäure, Fruchtsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Galacturonsäure.

Die Salze sind bevorzugt von ein- oder mehrwertigen Säuren und Basen abgeleitet, bevorzugt von einwertigen Säuren und/oder einwertigen Basen. Besonders bevorzugt sind Natrium-, Kalium und Ammoniumsalze.

Als Elektrolyt können die Mittel auch Mischungen verschiedener Salze enthalten. Die Mittel enthalten die Elektrolyte üblicherweise in einer Konzentration von 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%.

Die Mittel haben bevorzugt eine Ionenstärke  $I$  im Bereich  $10^{-5}$  mol/l bis 2 mol/l, besonders bevorzugt  $10^{-2}$  mol/l bis 1 mol/l, insbesondere bevorzugt 0,1 mol/l bis 0,75 mol/l. Die Ionenstärke  $I$  ist definiert als  $I = 0,5 \sum c_i \cdot z_i^2$ , wobei  $c_i$  die molare Konzentration der einzelnen Ionensorten  $i$  und  $z_i$  die Ionenladungen der Ionensorten  $i$  darstellen.

Die Verdickungsleistung der kammförmigen Copolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure ist abhängig von der Salz- und Copolymerkonzentration und vom Grad der Substitution der kammförmigen Copolymere. Durch Variation von Salzmenge, Copolymermenge und Substitutionsgrad wird die Viskosität der pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln eingestellt.

Bei den Mitteln handelt es sich bevorzugt um Emulsionen, besonders bevorzugt um Öl-in-Wasser-Emulsionen mit Viskositäten von 8000 mPas bis 50000 mPas (RV Brookfield Viskosimeter, 20 U/min), wässrige Gele, besonders bevorzugt um wässrige Gele enthaltend organische Lösemittel mit Viskositäten von 15000 mPas bis 100000 mPas (RV Brookfield Viskosimeter, 20 U/min), tensidhaltige Formulierungen, besonders bevorzugt um Shampoos, Duschbäder und dergleichen mit Viskositäten von 1000 mPas bis 15000 mPas (RV Brookfield Viskosimeter, 20 U/min).

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten bezogen auf die fertigen Mittel, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, an Copolymeren.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind üblicherweise auf einen pH Wert im Bereich 2 bis 12, bevorzugt pH 3 bis 8, eingestellt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können anionische, kationische, nichtionische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside enthalten.

Die Gesamtmenge der eingesetzten Tenside beträgt, bezogen auf die fertigen

Mittel, bevorzugt zwischen 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 40 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zwischen 12 und 35 Gew.-%.

Als anionische Tenside eignen sich bevorzugt (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)-Alkyl- und Alkylen-carboxylate, Alkylethercarboxylate, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Alkylamidsulfate und -sulfonate, Fettsäurealkylamidpolyglykoethersulfate, Alkansulfonate und Hydroxyalkansulfonate, Olefinsulfonate, Acylester von Isethionaten,  $\alpha$ -Sulfofettsäureester, Alkylbenzolsulfonate, Alkylphenolglykoethersulfonate, Sulfosuccinate, Sulfobernsteinsäurehalbester und

5  
10  
15  
20

-diester, Fettalkoholetherphosphate, Eiweiß-Fettsäure-Kondensationsprodukte, Alkylmonoglyceridsulfate und -sulfonate, Alkylglyceridethersulfonate, Fettsäure-methyltauride, Fettsäuresarkosinate, Sulforicinoleate, Acylglutamate.

Die Verbindungen und deren Mischungen werden in Form ihrer wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Salze benutzt, beispielsweise der Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Ammonium-, Mono-, Di- und Triethanolammonium- sowie analogen Alkylammonium-Salze.

Der Gewichtsanteil der anionischen Tenside liegt, bezogen auf die fertigen Mittel, bevorzugt im Bereich von 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 12 bis 22 Gew.-%.

Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise quartäre Ammoniumsalze wie Di-(C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Di-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid; (C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl-dimethylethylammoniumchlorid oder -bromid; (C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid und (C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid; (C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl-dimethylbenzylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-dimethylbenzylammoniumchlorid; N-(C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise N-(C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder -bromid; N-(C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-isochinoliniumchlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-polyoxyaminoformylmethylpyridiniumchlorid; N-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-N-methyl-morpholinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-N-ethyl-morpholinium-chlorid, -bromid oder

25  
30

- monoalkylsulfat; (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-pentaoxethyl-ammonium-chlorid; Diisobutyl-phenoxyethoxyethyl-dimethylbenzylammonium-chlorid; Salze des N,N-Diethylaminoethylstearylams und -oleylams mit Salzsäure, Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Phosphorsäure; N-Acyl-aminoethyl-N,N-diethyl-N-methyl-ammoniumchlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat und N-Acylaminoethyl-N,N-diethyl-N-benzyl-ammonium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat, wobei Acyl vorzugsweise für Stearyl oder Oleyl steht.

- Der Gewichtsanteil der kationischen Tenside beträgt, bezogen auf die fertigen Mittel, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%, insbesondere besonders bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%.

- Als nichtionische Tenside eignen sich Fettalkoholethoxylate (Alkylpolyethylenglykole); Alkylphenolpolyethylenglykole; Alkylmercaptanpolyethylenglykole; Fettaminethoxylate (Alkylaminopolyethylenglykole); Fettsäureethoxylate (Acylpolyethylenglykole); Polypropylenglykolethoxylate (Pluronic<sup>®</sup>); Fettsäurealkylolamide, (Fettsäureamidpolyethylenglykole); N-Alkyl-, N-Alkoxy-polyhydroxyfettsäureamid, Saccharoseester; Sorbitester und Polyglykolether.

- Der Gewichtsanteil der nichtionischen Tenside beträgt bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 %, insbesondere bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%.

- Bevorzugte Amphotenside sind N-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-β-aminopropionate und N-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-β-iminodipropionate als Alkali- und Mono-, Di- und Trialkylammonium-Salze; N-Acylaminoalkyl-N,N-dimethyl-acetobetain, vorzugsweise N-(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)-Acylaminopropyl-N,N-dimethylacetobetain; (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-dimethyl-sulfopropyl-betain; Amphotenside auf Basis Imidazolin (Handelsname: Miranol<sup>®</sup>, Steinapon<sup>®</sup>), vorzugsweise das Natrium-Salz des 1-(β-Carboxy-methoxyethyl)-1-(carboxymethyl)-2-lauryl-imidazoliniums; Aminoxid, z.B. (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-dimethylaminoxid, Fettsäureamidoalkyl-dimethylaminoxid.

Der Gewichtsanteil der amphoteren Tenside liegt bevorzugt im Bereich von 0,5 bis

20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

Besonders bevorzugte Tenside sind Laurylsulfat, Laurethsulfat, Cocoamidopropylbetain, Natriumcocoylglutamat und Lauroamphoacetat.

5

Des weiteren können in den erfindungsgemäßen Mitteln schaumverstärkende Co-Tenside aus der Gruppe Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine, Aminoxide und Fettsäurealkanolamide oder Polyhydroxyamide eingesetzt werden.

10

Die erfindungsgemäßen Mittel können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Ölkörper, Emulgatoren und Co-Emulgatoren, kationische Polymere, Filmbildner, sowie weitere in der Kosmetik gebräuchliche Zusätze, wie z.B. Überfettungsmittel, feuchtigkeitsspendende Mittel, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Glycerin, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel, Farb- und Duftstoffe, Lösungsmittel, 15 Hydrotrope, Trübungsmittel, weitere Verdickungsmittel und Dispergiermittel, ferner Eiweißderivate wie Gelatine, Collagenhydrolysate, Polypeptide auf natürlicher und synthetischer Basis, Eigelb, Lecithin, Lanolin und Lanolinderivate, Fettalkohole, Silicone, deodorierende Mittel, Stoffe mit keratolytischer und keratoplastischer Wirkung, Enzyme und Trägersubstanzen, Antioxidation, UV-Lichtschutzfilter, 20 Pigmente und Metalloxide, sowie antimikrobiell wirkende Agentien enthalten.

Unter Ölkörper ist jegliche Fettsubstanz zu verstehen, die bei Raumtemperatur (25°C) flüssig ist.

25 Die Fett-Phase kann daher ein oder mehrere Öle umfassen, die vorzugsweise aus folgenden Ölen ausgewählt werden:

Silikonöle, flüchtig oder nicht flüchtig, linear, verzweigt oder ringförmig, eventuell organisch modifiziert; Phenylsilikone; Silikonharze und -gummis; Mineralöle wie Paraffin- oder Vaselineöl; Öle tierischen Ursprungs wie Perhydrosqualen, Lanolin;

30 Öle pflanzlichen Ursprungs wie flüssige Triglyceride, z.B. Sonnenblumen-, Mais-, Soja-, Reis-, Jojoba-, Babusscu-, Kürbis-, Traubenkern-, Sesam-, Walnuss-, Aprikosen-, Makadamia-, Avocado-, Süßmandel-, Wiesenschaumkraut-, Ricinusöl, Triglyceride der Capryl/Caprinsäuren, Olivenöl, Erdnussöl, Rapsöl und

Kokosnussöl;

Synthetische Öle wie Purcellinöl, Isoparaffine, lineare und/oder verzweigte

Fettalkohole und Fettsäureester, bevorzugt Guerbetalkohole mit 6 bis 18,

vorzugsweise 8 bis 10, Kohlenstoffatomen; Ester von linearen ( $C_6$ - $C_{13}$ )-Fettsäuren

5 mit linearen ( $C_6$ - $C_{20}$ )-Fettalkoholen; Ester von verzweigten ( $C_6$ - $C_{13}$ )-Carbonsäuren

mit linearen ( $C_6$ - $C_{20}$ )-Fettalkoholen, Ester von linearen ( $C_6$ - $C_{18}$ )-Fettsäuren mit

verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol; Ester von linearen und/oder

verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Dimerdiol oder

Trimerdiol) und/oder Guerbetalkoholen; Triglyceride auf Basis ( $C_6$ - $C_{10}$ )-Fettsäuren;

10 Ester wie Dioctyladipate, Diisopropyl dimer dilinolate; Propylenglykole/-dicaprilate

oder Wachse wie Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse, gegebenenfalls

in Kombination mit hydrophilen Wachsen, wie z.B. Cetylstearylalkohol; Fluorierte

und perfluorierte Öle; fluorierte Silikonöle; Gemische der vorgenannten

Verbindungen.

15 Als nichtionogene Co-Emulgatoren kommen u.a. in Betracht Anlagerungsprodukte

von 0 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare

Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an

Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe und an Sorbitan- bzw.

Sorbitolester; ( $C_{12}$ - $C_{18}$ )-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten

20 von 0 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Glycerinmono- und -diester und

Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis

22 Kohlenstoffatomen und ggfs. deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten;

Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und/oder

gehärtetes Rizinusöl; Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B.

25 Polyglycerinpolyricinoleat und Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls

geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen.

Als ionogene Co-Emulgatoren eignen sich z.B. anionische Emulgatoren, wie

mono-, di- oder tri-Phosphorsäureester, aber auch kationische Emulgatoren wie

30 mono-, di- und tri-Alkylquats und deren polymere Derivate.

Als kationische Polymere eignen sich die unter der INCI-Bezeichnung

„Polyquaternium“ bekannten, insbesondere Polyquaternium-31, Polyquaternium-



- 16, Polyquaternium-24, Polyquaternium-7, Polyquaternium-22, Polyquaternium-39, Polyquaternium-28, Polyquaternium-2, Polyquaternium-10, Polyquaternium-11, sowie Polyquaternium 37 & mineral oil & PPG trideceth (Salcare SC95), PVP-dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymer, Guar-hydroxypropyl-
- 5 triammoniumchloride, sowie Calciumalginat und Ammoniumalginat. Des weiteren können eingesetzt werden kationische Cellulosederivate; kationische Stärke; Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden; quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere; Kondensationsprodukte von Polyglykolen und Aminen; quaternierte Kollagenpolypeptide; quaternierte Weizenpolypeptide;
- 10 Polyethylenimine; kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone; Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxy-propyldiethylentriamin; Polyaminopolyamid und kationische Chitinderivate, wie beispielsweise Chitosan. Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone und amino-, fettsäure-, alkohol-,
- 15 polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, sowie Polyalkylsiloxane, Polyalkylarylsiloxane, Polyethersiloxan-Copolymere, wie in US 5 104 645 und den darin zitierten Schriften beschrieben, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können.
- 20 Geeignete Filmbildner sind, je nach Anwendungszweck Salze der Phenylbenzimidazolsulfonsäure, wasserlösliche Polyurethane, beispielsweise C<sub>10</sub>-Polycarbamylpolyglycerylester, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, -copolymere, beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacetatcopolymer, wasserlösliche Acrylsäurepolymere/Copolymere bzw. deren Ester oder Salze, beispielsweise
- 25 Partialestercopolymere der Acryl/Methacrylsäure und Polyethylenglykolether von Fettalkoholen, wie Acrylat/Steareth-20-Methacrylat Copolymer, wasserlösliche Cellulose, beispielsweise Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, wasserlösliche Quaterniums, Polyquaterniums, Carbocycvinyl-Polymere, wie Carbomere und deren Salze, Polysaccharide,
- 30 beispielsweise Polydextrose und Glucan.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und

Fettsäurealkanamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als feuchtigkeitsspendende Substanz stehen beispielsweise Isopropylpalmitat, Glycerin und/oder Sorbitol zu Verfügung.

- 5 Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden.  
Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.
- 10 Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel organische Lösungsmittel enthalten. Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt.
- 15 Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Weitere geeignete
- 20 Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol. Hydrotrop wirken kurzkettige Aniontenside, insbesondere Arylsulfonate, beispielsweise Cumol- oder Toluolsulfonat.

- Die erfindungsgemäßen Mittel können mit konventionellen Ceramiden,
- 25 Pseudoceramiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden, Cholesterin, Cholesterinfettsäureestern, Fettsäuren, Triglyceriden, Cerebrosiden, Phospholipiden und ähnlichen Stoffen als Pflegezusatz abgemischt werden.

- Als Konservierungsmittel in Betracht kommen beispielsweise Phenoxyethanol,
- 30 Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden.

Als antifungizide Wirkstoffe eignen sich bevorzugt Ketoconazol, Oxiconazol, Terbinafin, Bifonazole, Butoconazole, Cloconazole, Clotrimazole, Econazole, Enilconazole, Fenticonazole, Isoconazole, Miconazole, Sulconazole, Tioconazole Fluconazole, Itraconazole, Terconazole, Naftifine und Terbinafine, Zn-Pyrethion und Oczopyrox.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als feuchtigkeitsspendende Substanz stehen beispielsweise Isopropylpalmitat, Glycerin und/oder Sorbitol zu Verfügung.

Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel organische Lösungsmittel enthalten. Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt. Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol. Hydrotrop wirken kurzkettige Aniontenside, insbesondere Arylsulfonate, beispielsweise Cumol- oder Toluolsulfonat.

Die erfindungsgemäßen Mittel können mit konventionellen Ceramiden, Pseudoceramiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Cholesterin, Cholesterinfettsäureestern, Fettsäuren, Triglyceriden, Cerebrosiden,

Phospholipiden und ähnlichen Stoffen als Pflegezusatz abgemischt werden.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

- 5 Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden.

Als antifungizide Wirkstoffe eignen sich bevorzugt Ketoconazol, Oxiconazol, Terbinafin, Bifonazole, Butoconazole, Cloconazole, Clotrimazole, Econazole, Enilconazole, Fenticonazole, Isoconazole, Miconazole, Sulconazole, Tioconazole

- 10 Fluconazole, Itraconazole, Terconazole, Naftifine und Terbinafine, Zn-Pyrethion und Oczopyrox.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind üblicherweise auf einen pH Wert im Bereich 2 bis 12, bevorzugt pH 3 bis 8, eingestellt.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Mitteln um Rinse-off Produkte, besonders bevorzugt Shampoos, Duschbäder, Duschgels und Schaumbäder. Moderne Rinse-off Produkte haben häufig einen hohen Anteil an konditionierenden Wirkstoffen, die auch aus Ölanteilen bestehen können. Folglich

- 20 können diese Mittel als Emulsionen vorliegen.

In einer weiteren bevorzugten aber Ausführungsform handelt es sich bei den Mitteln um Leave-on Produkte, bevorzugt in Form von Emulsionen, besonders bevorzugt um Hautpflegemittel Tagescremes, Nachtcremes, Pflegecremes, Nährcremes, Bodylotions, Salben, Sonnenschutzmittel, Lippenpflegemittel und Deodorantien.

- 25

Des weiteren eignen sie sich auch für tensidfreie wässrige Mittel und Emulsionen, beispielsweise für Haarkuren und -spülungen, Haargele aber auch für

Dauerwellenmittel, Haarfärbemittel, sowie für dekorative Kosmetika, beispielsweise make-ups, eye-shadows, Lippenstifte, Mascara und dergleichen.

30

Ein wesentlich Punkt der Erfindung ist, dass die erfindungsgemäßen Mittel auch ohne Mitverwendung eines zusätzlichen Co-Emulgators und/oder ohne Mitverwendung eines zusätzlichen Konsistenzgebers eingesetzt werden können.

Die Mitverwendung von Co-Emulgatoren und/oder Konsistenzgebern ist somit nicht zwingend, jedoch natürlich möglich. Eine Kombination mit anderen bekannten Co-Emulgatoren und/oder Konsistenzgebern kann zur Einstellung spezieller kosmetischer Profile und zur Ausnutzung synergistischer Effekte wünschenswert sein.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne sie jedoch einzuschränken (bei allen Prozentangaben handelt es sich um Gew.-%). Bei den in den Beispielen verwendeten Copolymeren handelt es sich um Vertreter der in der Beschreibung bereits aufgeführten besonders bevorzugten Copolymere Nr.1 bis Nr.67. Die Herstellung der Copolymere erfolgte nach den dort angegebenen Verfahren 1, 2, 3 oder 4 unter Verwendung der bevorzugten Initiatoren und Lösemittel.

#### Verdickerleistung in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration

Tabelle 1: Verdickungsleistung von Polymer in wässriger Lösung in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration

[Gew.-% NaCl]	0,0 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %	4,0 %	5,0 %	6,0 %	7,0 %
Polymer I	914	506	454	402	336	310	282	276
Spindel	2	2	2	2	2	2	2	2
Polymer II	2260	1620	1725	2010	2200	2555	2845	3370
Spindel	3	3	3	3	3	3	3	3
Polymer III	8050	11100	16900	21600	32600	38400	47000	62200
Spindel	4	5	6	7	7	7	7	7

Einsatzkonzentration Polymer in Wasser: 10 Gew.-%

Polymer I: 100 g AMPS + 0 g Genapol LA 070

Polymer II: 90 g AMPS + 10 g Genapol LA 070

Polymer III: 80 g AMPS + 20 g Genapol LA 070

Diese Polymere sind nach dem Fällungsverfahren in tert. Butanol (Verfahren 1)

hergestellt und wurden in Form des Ammoniumsalzes eingesetzt.

Die Viskosität wurde mit einem RV-Brookfield Viskosimeter (Spindel lt. Tabelle), 20 U/min, 20°C gemessen.

- 5 Das unsubstituierte Vergleichspolymer I zeigt in wässriger Lösung keine Viskosität. Die erfindungsgemäßen Polymere II und III verdicken signifikant wässrige Systeme. Die Verdickungsleistung ist abhängig von der Salzkonzentration und vom Grad der Substitution. Man erhält transparente Gele.

## 10 Formulierungsbeispiele

Beispiel 1: O/W-Hautmilch mit Thermalwasser

Zusammensetzung:

15	A	Copolymer Nr. 21	1,50 %
	B	Isopropylpalmitat	4,00 %
		Mandelöl	4,00 %
		Weizenkeimöl	1,00 %
		®Cetiol SN (Henkel)	8,00 %
20		Cetearylisononanoat	
	C	Thermal-Wasser	ad 100 %
	D	Duftstoffe	0,30 %

Herstellung

- 25 I A in B unter Rühren dispergieren  
 II C und D nacheinander zu 1 hinzufügen  
 III Emulsion homogenisieren

Beispiele für Tensidformulierungen

30

## Beispiel 2: Duschbad mit Totes Meer Salz

## Zusammensetzung

	A	®GENAPOL LRO flüssig (Clariant)	40,00 %
5		Laurethsulfat, Na-Salz	
	B	Duftstoff	0,30 %
	C	Wasser	52,70 %
		Natrium Chlorid	10,0 %
	D	Farbstoff	q.s.
10		Konservierungsmittel	q.s.
		®GENAGEN LDA (Clariant)	6,00 %
		Lauroamphodiacetat, Na-Salz	
		Zitronensäure	q.s.
	E	Copolymer Nr. 1	1,00 %
15			

## Herstellung

- I B in A einrühren
- II Die Komponenten von C mischen
- III Komponenten aus D nacheinander zu II zugeben
- 20 IV Einstellen der Viskosität durch Einrühren von E in II

## Patentansprüche:

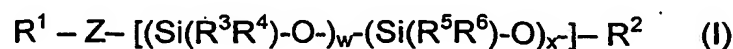
1. Elektrolythaltige kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Copolymer, erhältlich durch
- 5 radikalische Copolymerisation von
- A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten,
- B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, gegebenenfalls vernetzenden, Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom
- 10 aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- 15 D) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, siliziumhaltigen Komponente(n),
- E) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, fluorhaltigen Komponente(n),
- F) gegebenenfalls einem oder mehreren einfach oder mehrfach olefinisch
- 20 ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Makromonomeren, die jeweils mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom besitzen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol aufweisen, wobei es sich bei den Makromonomeren nicht um eine siliziumhaltige Komponente D) oder fluorhaltige Komponente E) handelt,
- 25 G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 200 g/mol bis  $10^9$  g/mol erfolgt,
- H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer
- 30 Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen D) bis G) copolymerisiert wird,
- enthalten.



2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Comonomeren B) um ungesättigte Carbonsäuren, Salze ungesättigter Carbonsäuren, Anhydride ungesättigter Carbonsäuren, Ester ungesättigter Carbonsäuren mit aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, offenkettige N-Vinylamide, cyclische N-Vinylamide mit einer Ringgröße von 3 bis 9, Amide der Acrylsäure, Amide der Methacrylsäure, Amide substituierter Acrylsäuren, Amide substituierter Methacrylsäuren, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Vinylacetat; Styrol, Acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Tetrafluorethylen, Vinylphosphonsäure oder deren Ester oder Salze, Vinylsulfonsäure oder deren Ester oder Salze, Allylphosphonsäure oder deren Ester oder Salze und/oder Methallylsulfonsäure oder deren Ester oder Salze handelt.

3. Mittel nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Comonomeren C) um Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC), [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid, [2-Methacrylamidoethyl]trimethylammoniumchlorid, [2-(Acrylamido)ethyl]trimethylammoniumchlorid, N-Methyl-2-vinylpyridiniumchlorid, N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Methacryloylethyl-N-oxid und/oder Methacryloylethyl-betain handelt.

4. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den siliziumhaltigen Komponenten D) um Verbindungen der Formel (I)



handelt, wobei

$R^1$  einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder ein Styrylrest darstellt;

Z eine chemische Brücke, bevorzugt ausgewählt aus -O-, -((C<sub>1</sub> - C<sub>50</sub>) Alkyl)-

-((C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) Aryl)-, -((C<sub>5</sub> - C<sub>8</sub>) Cycloalkyl)-, -((C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>) Alkenyl)-,

-(Polypropylenoxid)<sub>n</sub>-, -(Polyethylenoxid)<sub>o</sub>-;

(Polypropylenoxid)<sub>n</sub>(Polyethylenoxid)<sub>o</sub>-, wobei n und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO/PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann,

((C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>) Alkyl)-(Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)- und -(Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-, darstellt;

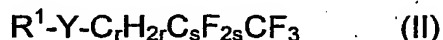
$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander -CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder -O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bedeuten;

w, x Zahlen von 0 bis 500 bedeuten, wobei entweder w oder x größer Null sein muss, und

$R^2$  einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Rest mit jeweils 1 bis 50 C-Atomen oder eine Gruppe der Formeln -OH, -NH<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -R<sup>7</sup> oder eine Gruppe -Z-R<sup>1</sup> bedeutet, wobei Z und R<sup>1</sup> die obengenannten Bedeutungen haben und R<sup>7</sup> eine Gruppe der Formel -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -O-Si(Phenyl)<sub>3</sub>, -O-Si(O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und -O-Si(O-Si(Ph)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph bedeutet.

5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den fluorhaltigen Komponenten E) um

Verbindungen der Formel (II)



handelt, wobei

$R^1$  eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylich ungesättigten Verbindungen, bevorzugt einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest, darstellt;

Y eine chemische Brücke, bevorzugt  $-O-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-S-$ ,  
 $-O-CH_2-CH(O)-CH_2OH$ ,  $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  $-O-SO_2-O-$ ,  
 $-O-S(O)-O-$ ,  $-PH-$ ,  $-P(CH_3)-$ ,  $-PO_3-$ ,  $-NH-$ ,  $-N(CH_3)-$ ,  $-O-(C_1-C_{50})Alkyl-O-$ ,  
 $-O-Phenyl-O-$ ,  $-O-Benzyl-O-$ ,  $-O-(C_5-C_8)Cycloalkyl-O-$ ,  $-O-(C_1-C_{50})Alkenyl-O-$

5

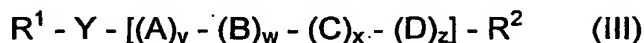
$-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_n-$ ,  $-O-(CH_2-CH_2-O)_n-$  und  
 $-O-([CH-CH_2-O]_n-[CH_2-CH_2-O]_m)_o-$ , wobei n, m und o unabhängig  
voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten, darstellt und

r,s stöchiometrische Koeffizienten darstellen, die unabhängig voneinander  
Zahlen zwischen 0 und 200 sind.

10

6. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren F) um Verbindungen der  
Formel (III) handelt,

15



wobei  $R^1$  eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch  
ungesättigten Verbindungen, bevorzugt einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-,  
20 Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder  
Styrylrest, darstellt;

Y eine verbrückende Gruppe, bevorzugt  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-O-CH_2-CH(O-)$   
 $-CH_2OH$ ,  $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  $-O-SO_2-O-$ ,  $-O-SO_2-O-$ ,  $-O-SO-O-$ ,  $-PH-$ ,  
 $-P(CH_3)-$ ,  $-PO_3-$ ,  $-NH-$  und  $-N(CH_3)-$  darstellt;

25 A, B, C und D unabhängig voneinander diskrete chemische

Wiederholungseinheiten, bevorzugt hervorgegangen aus Acrylamid,  
Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure,  
Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien,  
Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid, insbesondere  
30 bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid darstellen;

v, w, x und z unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, betragen,  
wobei die Summe aus v, w, x und z im Mittel  $\geq 1$  ist; und

$R^2$  einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen,

arylaliphatischen oder aromatischen ( $C_1$ - $C_{50}$ )-Kohlenwasserstoffrest, OH,  $-NH_2$  oder  $-N(CH_3)_2$  darstellt oder gleich  $[-Y-R^1]$  ist.

7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch  
5 gekennzeichnet, dass es sich bei den polymeren Additiven G) um Homo- oder Copolymere aus N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Ethylenoxid, Propylenoxid, Acryloyldimethyltaurinsäure, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylmethylacetamid, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylmorpholid, Hydroxymethylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und/oder  
10 [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC); Polyalkylenglykole und/oder Alkylpolyglykole handelt.

8. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines  
15 polymeren Additivs G) erfolgt.

9. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Copolymere vernetzt sind.

20 10. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere durch Fällungspolymerisation in tert.-Butanol hergestellt werden.

11. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch  
25 gekennzeichnet, dass die Copolymere wasserlöslich oder wasserquellbar sind.

12. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch  
gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die fertigen Mittel, 0,01 bis 10 Gew.-% der  
Copolymere enthalten.

30

13. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch  
gekennzeichnet, dass sie als Elektrolyte Salze, bevorzugt Natrium-, Kalium  
und/oder Ammoniumsalze, von ein- oder mehrwertigen Säuren und Basen,

bevorzugt einwertige Säuren und/oder Basen, enthalten.

14. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Elektrolyte anorganische Salze, bevorzugt

5 Ammonium- oder Metallsalze, von Halogeniden, Oxiden, Carbonaten, Hydrogencarbonaten, Phosphaten, Sulfaten und/oder Nitraten, insbesondere bevorzugt Natriumchlorid; und/oder organischen Salze, bevorzugt Ammonium- oder Metallsalze, der Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Ascorbinsäure, Brenztraubensäure, Fumarsäure,  
10 Retinoesäure, Sulfonsäuren, Benzoesäure, Kojisäure, Fruchtsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure und/oder Galacturonsäure enthalten.

15. Mittel nach Anspruch nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytkonzentration 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, beträgt.

16. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionenstärke I im Bereich  $10^{-5}$  mol/l bis 2 mol/l, besonders bevorzugt  $10^{-2}$  mol/l bis 1 mol/l, insbesondere bevorzugt 0,1 mol/l bis 0,75 mol/l,  
20 liegt.

17. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Emulsionen, bevorzugt Öl-in-Wasser-Emulsionen, mit Viskositäten von 8000 mPas bis 50000 mPas handelt.

25

18. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich dabei um wässrige Gele, bevorzugt enthaltend organische Lösemittel, mit Viskositäten von 15000 mPas bis 100000 mPas handelt.

30

19. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich dabei tensidhaltige Formulierungen, bevorzugt um Shampoos und Duschbäder, mit Viskositäten von 1000 mPas bis 15000 mPas

handelt.

20. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um Rinse-off Mittel handelt.

5

21. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um Leave-on Produkte handelt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/044267 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 33/00,  
A61K 7/48, 7/06

[DE/DE]; Karl-Doenges-Strasse 13, 65527 Nieder-  
nhausen (DE). MORSCHHÄUSER, Roman [DE/DE];  
Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122 Mainz (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13868

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. November 2001 (28.11.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:  
100 59 824.2 1. Dezember 2000 (01.12.2000) DE

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 27. Februar 2003

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US*): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): LÖFFLER, Matthias

(54) Title: COSMETIC, PHARMACEUTICAL AND DERMATOLOGICAL PRODUCTS CONTAINING AN ELECTROLYTE

(54) Bezeichnung: ELEKTROLYTHALTIGE KOSMETISCHE, PHARMAZEUTISCHE UND DERMATOLOGISCHE MITTEL

(57) Abstract: The invention relates to cosmetic, pharmaceutical and dermatological products containing an electrolyte, obtained by radical copolymerisation of A) acryloyldimethyltaurine acid and/or acryloyldimethyltaurates, B) optionally, one or more additional olefinically unsaturated, non-cationic comonomers, C) optionally, one or more olefinically unsaturated, cationic comonomers, D) optionally, one or more components containing silicon, E) optionally, one or more components containing fluorine and F) optionally, one or more macromonomers, G) the copolymerisation taking place in the presence of at least one polymeric additive, H) provided that component A) is copolymerised with at least one component selected from one of the groups D) to G).

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind elektrolythaltige kosmetische, pharmazeutische und dermatologische Mittel, enthaltend mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten, B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, Comonomeren, C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, D) gegebenenfalls einer oder mehreren siliziumhaltigen Komponente(n), E) gegebenenfalls einer oder mehreren fluorhaltigen Komponente(n), F) gegebenenfalls einem oder mehreren Makromonomeren, G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs erfolgt, H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen.

WO 02/044267 A3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ☐ national Application No  
PCT/EP 01/13868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08L33/00 A61K7/48 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EP0-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 123 960 A (S. FAVRE ET AL.) 26 September 2000 (2000-09-26) claim 1; example 3	1,9-19
E	WO 01 96422 A (FIRST WATER LIMITED) 20 December 2001 (2001-12-20) claim 1; examples 14,15	1
X	WO 00 07638 A1 (FIRST WATER LTD) 17 February 2000 (2000-02-17) claim 1; example 1	1,9-16, 18
A	EP 1 026 219 A (FIRST WATER LTD) 9 August 2000 (2000-08-09) claims 1,17; example 5	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 2002

Date of mailing of the international search report

13/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/13868

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6123960	A	26-09-2000	FR 2765802 A1	15-01-1999
			CA 2241305 A1	08-01-1999
			EP 0919217 A1	02-06-1999
			JP 3001856 B2	24-01-2000
			JP 11071229 A	16-03-1999
WO 0196422	A	20-12-2001	AU 6413101 A	24-12-2001
			WO 0196422 A1	20-12-2001
WO 0007638	2 A1	21-12-2000	DE 19926485 A1	21-12-2000
			WO 0076382 A2	21-12-2000
			EP 1185189 A2	13-03-2002
EP 1026219	A	09-08-2000	EP 1026219 A1	09-08-2000
			AU 2306000 A	25-08-2000
			EP 1163309 A1	19-12-2001
			WO 0046319 A1	10-08-2000
			US 2002015689 A1	07-02-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/13868

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08L33/00 A61K7/48 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 123 960 A (S. FAVRE ET AL.) 26. September 2000 (2000-09-26) Anspruch 1; Beispiel 3	1,9-19
E	WO 01 96422 A (FIRST WATER LIMITED) 20. Dezember 2001 (2001-12-20) Anspruch 1; Beispiele 14,15	1
X	WO 00 07638 A1 (FIRST WATER LTD) 17. Februar 2000 (2000-02-17) Anspruch 1; Beispiel 1	1,9-16, 18
A	EP 1 026 219 A (FIRST WATER LTD) 9. August 2000 (2000-08-09) Ansprüche 1,17; Beispiel 5	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

6. September 2002

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

13/09/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glikman, J-F

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

I Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/13868

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 6123960	A	26-09-2000	FR	2765802	A1		15-01-1999	
			CA	2241305	A1		08-01-1999	
			EP	0919217	A1		02-06-1999	
			JP	3001856	B2		24-01-2000	
			JP	11071229	A		16-03-1999	
WO 0196422	A	20-12-2001	AU	6413101	A		24-12-2001	
			WO	0196422	A1		20-12-2001	
WO 0007638	2	21-12-2000	DE	19926485	A1		21-12-2000	
			WO	0076382	A2		21-12-2000	
			EP	1185189	A2		13-03-2002	
EP 1026219	A	09-08-2000	EP	1026219	A1		09-08-2000	
			AU	2306000	A		25-08-2000	
			EP	1163309	A1		19-12-2001	
			WO	0046319	A1		10-08-2000	
			US	2002015689	A1		07-02-2002	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**